

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-46969

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl.⁵

G 1 1 B 5/66

識別記号

庁内整理番号

E 7303-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平2-418398

(22)出願日 平成2年(1990)12月26日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 高井 充

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 小林 康二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 上田 浩二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気テープ

(57)【要約】

【目的】 連続薄膜型磁性層をもち、幅が狭い(7mm以下)磁気テープでは、VCR等にて使用する際に長さ方向に張力が加わると、磁性層幅方向両端を結ぶクラックが発生し、耐久性、信頼性が不十分であるため、このようなクラックの発生を防止する。

【構成】 幅が7mm以下の磁気テープにおいて、基体と磁性層との間に下地膜を設け、基体+下地膜の60℃、90%RHにおける水分透過量を60g/m²・24hr以下とする。クラック発生は磁性層の酸化が主因であるため、前記下地膜によりクラック発生が防止され、幅1mmあたり40g以下の張力を長さ方向に印加したときにも、磁性層の幅方向両端を結ぶクラックが発生しない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 長尺の非磁性基体上にC o 合金を主成分として含有する連続薄膜型の磁性層を有する磁気テープであって、

前記非磁性基体の幅が7mm以下であり、幅1mmあたり40g以下の張力を長さ方向に印加したときに、前記磁性層の幅方向両端を結ぶクラックが発生しないことを特徴とする磁気テープ。

【請求項2】 長尺の非磁性基体上にC o 合金を主成分として含有する連続薄膜型の磁性層を有する磁気テープであって、

前記非磁性基体が幅7mm以下で磁性層側表面に下地膜が形成されており、下地膜形成後の60℃、90%RHにおける水分透過量が $60\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下であることを特徴とする磁気テープ。

【請求項3】 幅1mmあたり40g以下の張力を長さ方向に印加したときに、前記磁性層の幅方向両端を結ぶクラックが発生しない請求項2に記載の磁気テープ。

【請求項4】 前記磁性層が斜め蒸着法により形成された少なくとも2層の強磁性金属薄膜から構成されている請求項1ないし3のいずれかに記載の磁気テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、幅の狭い磁気テープの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年磁気記録媒体はますます高密度化しており、中でもC o を主体としNi等を添加した強磁性金属薄膜を用いた磁気記録媒体は、飽和磁束密度が大きくしかも保磁力が高いので、盛んに研究されている。

【0003】 この型の磁気記録媒体は種々の方法で製造されるが、特に優れた方法として、非磁性基体上に斜め蒸着法により強磁性金属薄膜を2層以上積層して多層構造とすることが提案されている。斜め蒸着法においては、強磁性金属の蒸気を非磁性基体の表面に特定の角度で差し向け、これにより強磁性金属の柱状結晶粒子を他の強磁性金属薄膜の柱状結晶粒子の成長方向と交差した特定の方向に成長させる（特公昭56-26891、56-42055、63-21254および60-37528、特開昭54-603、54-147010、56-94520、57-3233、57-30228、57-13519、57-141027、57-41028、57-141029、57-143730、57-143731、57-147129、58-14324、58-50628、60-76025、61-110333、61-187122、63-10315、63-10315、63-13117、63-14317、63-14320および63-39127号公報等）。これにより保磁力その他の電磁変換特性、あるいは機械特性が向上する。

【0004】 斜め蒸着法により形成された強磁性金属薄膜を有する磁気記録媒体は、8ミリビデオ方式のビデオテープとして利用されている。8ミリビデオ方式用のビデオテープの幅は8mmであるが、技術の向上により記録密度が向上し、また、デジタル記録の際の情報圧縮技術等の進歩により、さらに幅の狭いテープとすることが可能となっている。

【0005】 しかし、テープ幅を7mm以下と狭くした場合、磁性層のクラック発生が著しく増加するため、信頼性に問題が生じる。磁性層のクラックは、主としてVCRで使用する際の張力印加により発生するが、このとき幅の狭いテープの磁性層に発生するクラックは、磁性層の幅方向両端を結ぶものが多い。大きなクラックが発生すると、電磁変換特性としては、出力およびS/Nの低下が生じ、また、物性面ではクラックから著しい腐食が発生する。特に幅方向全域に亘るクラックの場合、テープエッジ部からの磁性層剝離が発生し、走行ストップの大きな原因となる。

【0006】 従って、幅の狭い磁気テープを実用化するためには上記したようなクラックの発生を防止することが必要であるが、そのための有効な提案はなされていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情からなされたものであり、幅が7mm以下の長尺非磁性基体表面に連続薄膜型の磁性層を設けた磁気テープにおいて、磁性層の幅方向両端を結ぶクラックの発生を防止することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記（1）～（4）の本発明により達成される。

【0009】 （1）長尺の非磁性基体上にC o 合金を主成分として含有する連続薄膜型の磁性層を有する磁気テープであって、前記非磁性基体の幅が7mm以下であり、幅1mmあたり40g以下の張力を長さ方向に印加したときに、前記磁性層の幅方向両端を結ぶクラックが発生しないことを特徴とする磁気テープ。

【0010】 （2）長尺の非磁性基体上にC o 合金を主成分として含有する連続薄膜型の磁性層を有する磁気テープであって、前記非磁性基体が幅7mm以下で磁性層側表面に下地膜が形成されており、下地膜形成後の60℃、90%RHにおける水分透過量が $60\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下であることを特徴とする磁気テープ。

【0011】 （3）幅1mmあたり40g以下の張力を長さ方向に印加したときに、前記磁性層の幅方向両端を結ぶクラックが発生しない上記（2）に記載の磁気テープ。

【0012】 （4）前記磁性層が斜め蒸着法により形成された少なくとも2層の強磁性金属薄膜から構成されている上記（1）ないし（3）のいずれかに記載の磁気テ

一ブ。

【0013】

【作用】8ミリビデオ等に用いられている高密度記録可能な連続薄膜型磁性層は、C oを主成分とするため極めて酸化され易く、特に、非磁性基体側から腐食が進行しやすい。これは、非磁性基体を透過して磁性層中に侵入する水分や酸素が原因であり、また、非磁性基体は、通常、水分や酸素を含み、これらが基体表面から強磁性金属薄膜中に侵入するので、これらも原因となる。

【0014】C o-N i等のC o基合金は、酸化されると酸化してクラックが発生しやすくなる。また、酸化されると磁性層の非磁性基体への付着力が低下するため、これによってもクラック発生は増大する。

【0015】本発明ではクラックの主要な原因である磁性層の酸化を防ぐために、非磁性基体の磁性層側表面に下地膜を設ける。この下地膜により、基体と下地膜とを透過する水分量が60℃、90%RHにて60g/m²・24hr以下となり、非磁性基体から磁性層への水分侵入が抑えられ、また、酸素の侵入も抑制される。このため、C o基合金の磁性層の酸化が防止され、VCRにて駆動される際に、テープ幅1mmあたり40gの張力がテープ長さ方向に印加された場合でも、磁性層の幅方向両端部を結ぶような大きなクラックは発生せず、7μm以下の幅の狭いテープを用いた場合でも高い耐久性が得られ、信頼性の高い磁気記録が可能である。なお、通常のVCRを使用した場合、磁気テープに上記値を超える張力が加わることはない。

【0016】また、磁性層の酸化は非磁性基体側からだけに限らず、磁性層の側面方向からも進行する。磁性層を2層以上の強磁性金属薄膜の積層構成とすれば、同一厚さの単層の強磁性金属薄膜よりも結晶粒の大きさを小さくすることができるため、磁性層の耐酸化性が向上し、磁性層側面からの酸化を防止することができる。

【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0018】【非磁性基体】本発明で用いる非磁性基体の幅は7mm以下であり、本発明によればこのような幅の狭い非磁性基体を用いた場合でも磁性層の全幅にわたるクラックの発生を防止することができ、さらに幅6mm以下であってもこのようなクラックの発生を防止できる。なお、非磁性基体の幅の下限は特にないが、通常は3mm以上である。

【0019】非磁性基体の厚さは、必要とされる強度や、巻回したときの直径の制限などに応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。ただし、本発明では上記のように非磁性基体の幅を狭く設定するので、幅の広い非磁性基体に比べて厚さを薄くしても同程度の強度が得られる。このため非磁性基体の厚さを例えば8μm以下、特に3~7μmとすることができ、より小型のカセ

ットハープに収めることができる。

【0020】非磁性基体の材質に特に制限はなく、強磁性金属薄膜蒸着時に熱に耐える各種フィルム、例えばポリエチレンテフタレート、ポリエチレンナフタレート、アミド、ポリイミド等を用いることができるが、特に含水率や水分透過量の低いポリエチレンナフタレート、アミド、ポリイミド等を用いることが好ましい。ただし、本発明では下地膜により磁性層中への水分や酸素の侵入を防止することができるため、水分や酸素透過性の比較的高いポリエチレンテフタレートを用いることができ、低コストにて本発明の磁気テープが得られる。

【0021】〔下地膜〕非磁性基体の磁性層側表面、すなわち非磁性基体と磁性層との間には、下地膜が設けられる。

【0022】本発明では、下地膜形成後の非磁性基体の水分透過量が、60℃、90%RHにて60g/m²・24hr以下、好ましくは40g/m²・24hr以下とされる。本発明における水分透過量は、JIS Z 0208(1978)に規定されているカップ法に準じて測定するが、測定時の温度および相対湿度は60℃、90%RHとする。水分透過量が前記範囲を超えると、磁性層の酸化防止効果が不十分となる。

【0023】下地膜の構成材質は、上記した水分透過量とすることができれば特に制限はない。ただし、本発明の磁気テープは連続薄膜型の磁性層に高密度記録を行なうものであるため、表面性が良好で、また、薄膜であることが好ましい。

【0024】このような下地膜としては、各種プラズマ重合膜や、酸化物、窒化物、炭化物等の各種無機薄膜、あるいは各種塗布膜等が好ましい。

【0025】下地膜の厚さは、その構成材質を考慮し、上記した水分透過量が得られるように選択すればよい。例えば、上記した好ましい材質を用いる場合、100~2000Å、特に300~1000Åとすることが好ましい。下地膜の厚さが前記範囲未満であると所定の水分透過量が得られず、前記範囲を超えると生産性が低下する。

【0026】なお、磁性層が後述するように2層以上の強磁性金属薄膜から構成されている場合、隣り合う強磁性金属薄膜間にも前記した下地膜を設けてもよい。

【0027】【磁性層】非磁性基体上に形成される磁性層は、C o基合金を主成分として含有する連続薄膜型のものである。

【0028】C o基合金としては、C oを60原子%以上含有する合金が好ましく、C o-N i合金、C o-N i-C r合金、C o-C r合金等が好ましい。

【0029】これらのうち、C o-N i合金、C o-N i-C r合金は、斜め蒸着法により形成されることが好ましい。

【0030】斜め蒸着装置および方法は前掲した各種の文献に記載されているので、それらのうちから任意のものを採用すればよい。

【0031】斜め蒸着法は、例えば、供給ロールから繰り出された長尺フィルム状の非磁性基体を、回転する冷却ドラムの表面に添わせて送りながら、一個以上の定置金属層から金属を蒸着させ、非磁性基体の法線に対して斜め方向から金属を蒸着して巻き取りロールに巻き取るものである。この場合、入射角は蒸着初期の最大入射角 θ_{max} から最終の最小入射角 θ_{min} まで連続的に変化する。C—Ni合金やC—Ni—Cr合金をこのような斜め蒸着法により蒸着すると、柱状結晶粒子が弧状に成長した強磁性金属薄膜が形成される。

【0032】本発明では、このような強磁性金属薄膜を2層以上積層した磁性層とすることが好ましい。この場合、単層の強磁性金属薄膜からなる同一厚さの磁性層に比べ、各強磁性金属薄膜の柱状結晶粒子の径を、例えば40～80%程度まで小さくすることができ、なお、この場合の柱状結晶粒子の径とは、強磁性金属薄膜の厚さ方向中間点における柱状結晶粒子の直径である。柱状結晶粒子の径が小さくなると強磁性金属薄膜は緻密となるので、側面からの酸化に対する耐性が向上する。磁性層を2層以上の強磁性金属薄膜から構成する場合、通常、上記した斜め蒸着の工程を繰り返し行なう。

【0033】また、磁性層を2層以上の強磁性金属薄膜から構成する場合、最下層の強磁性金属薄膜のC含有率を最上層の強磁性金属薄膜のC含有率よりも低く構成することが好ましい。C含有率が低ければ、すなわち、Ni、またはNiおよびCrの含有率が高ければ、高い耐酸化性が得られるからである。

【0034】しかも、この場合、広い周波数帯域に亘って良好な電磁変換特性が得られるようになる。この理由は下記のとおりである。

【0035】磁気記録媒体の磁性層には、一般に低域信号ほど深くまで記録され、高域信号は浅い領域に記録される。そして、Cを主成分とする強磁性金属薄膜は、C含有率が低いほど保磁力は低下する。従って、最上層のC含有率を最下層のC含有率よりも高くすれば、最上層において高い保磁力が得られるので高域信号の電磁変換特性が良好となり、最下層において低い保磁力が得られるので低域信号の電磁変換特性が良好となる。

【0036】最下層の強磁性金属薄膜のC含有率は、70～85原子%、特に74～80原子%であることが好ましい。最下層のC含有率が前記範囲未満となると最下層に必要とされる保磁力が得られにくく、前記範囲を超える最下層に必要とされる耐食性が得られにくい。最上層の強磁性金属薄膜のC含有率は、75～90原子%、特に79～85原子%であることが好ましい。最上層のC含有率が前記範囲未満となると最上層

に必要とされる保磁力が得られにくく、前記範囲を超える最上層に必要とされる耐食性が得られにくい。

【0037】また、磁性層を多層構成とする場合、最下層の強磁性金属薄膜が、最上層の強磁性金属薄膜蒸着時の θ_{max} より小さい θ_{max} にて蒸着されていることが好ましい。本発明者には実験を重ねた結果、 θ_{max} 90度付近、すなわち非磁性基体表面と平行に強磁性金属が入射した部分では蒸着効率が低いため、柱状結晶粒子の径が小さくなって各粒子間に空隙が生じているのを見だし、この空隙から非磁性基体中の酸素や水分が侵入し、腐食が進行することを知見した。最下層を上記のような θ_{max} にて蒸着すれば前記空隙の発生を抑えることができ、耐食性が極めて良好な磁気記録テープが得られる。また、空隙が減少するので磁性層中の強磁性金属の充填率が向上し、高い飽和磁化が得られる。

【0038】しかも、最下層を小さい θ_{max} にて蒸着すれば低い保磁力が得られ、主として最下層に記録される低域信号に関する電磁変換特性は向上する。さらに、最上層蒸着時の θ_{max} は最下層蒸着時の θ_{max} より大きくなるので、最上層では高い保磁力が得られ、高域信号の電磁変換特性が向上する。従って、高い耐食性が得られと共に広い帯域において高い電磁変換特性が得られる。この場合、最上層蒸着時の θ_{max} は80～90度、特に85～90度であることが好ましく、最下層蒸着時の θ_{max} は31～89度、特に60～84度であることが好ましい。

【0039】また、最上層の強磁性金属薄膜を、最下層の強磁性金属薄膜蒸着時の θ_{min} より大きい θ_{min} で蒸着した場合でも、本発明の効果はより向上する。 θ_{min} も柱状結晶粒子の傾きに關し、 θ_{min} が大きいと柱状結晶粒子の平均傾きは小さくなるので保磁力が向上する。一方、 θ_{min} が小さいと平均傾きは大きくなり、また、柱状結晶粒子の大部分が高い効率で蒸着されるので柱状結晶粒子の径が均一に近くなり、各柱状結晶粒子間に空隙が生じにくくなって緻密な膜が得られる。このため、最上層蒸着時および最下層蒸着時の θ_{min} を上記関係とすれば、最上層の保磁力が高くでき、さらに最下層の保磁力を相対的に低くできるため、広い帯域に亘って電磁変換特性を向上させることができ、しかも最下層の耐食性を向上させることができる。この場合、最上層蒸着時の θ_{min} は20～60度、特に31～60度であることが好ましく、最下層蒸着時の θ_{min} は10～50度、特に10～30度であることが好ましい。さらに、この場合、最下層蒸着時の θ_{max} と最上層蒸着時の θ_{max} とが上記した関係であれば、電磁変換特性および耐食性はさらに高いものとなる。

【0040】そして、上記各場合において、最上層の強磁性金属薄膜蒸着時の θ_{max} と θ_{min} との合計が、最下層蒸着時の θ_{max} と θ_{min} との合計よりも大き

い場合、より高い耐食性および電磁変換特性が実現する。この場合、最上層の θ_{max} と θ_{min} との合計は100〜150度、特に116〜150度であることが好ましく、また、最下層の θ_{max} と θ_{min} との合計は41〜139度、特に70〜114度であることが好ましい。

【0041】また、多層構成の磁性層とする場合、強磁性金属が入射する方向が非磁性基体の法線を挟んで交差するような2層の強磁性金属薄膜を有することが好ましい。このような2層の強磁性金属薄膜を形成するには、非磁性基体の走行方向を逆にして斜め蒸着を行えばよい。この場合の2層としては、最上層およびその隣接層であるか、あるいは最上層および1層挟んで最上層と隣接する層であることが好ましい。このような構成とすることにより、最上層および他の1層を、それぞれ高域信号記録および低域信号記録に好適な保磁力とすることができ、全域に亘って電磁変換特性が向上する。

【0042】多層構成とする場合に強磁性金属薄膜の積層数に特に制限はなく、目的に応じて2層、3層あるいは4層以上の構成を選択すればよい。3層以上の多層構成とする場合、最上層と最下層との間に存在する中間層は、記録信号の周波数帯域や各層の厚さなどの各種条件を考慮して、最適な保磁力や耐食性が得られるように蒸着時の θ_{max} 、 θ_{min} 、厚さ、柱状結晶粒子の成長方向等を適宜設計すればよい。

【0043】なお、磁性層の耐食性を向上させるため、必要に応じて少量の酸素を各強磁性金属薄膜の表面付近に含有させてもよい。

【0044】各強磁性金属薄膜の厚さは、約400〜1000Åであることが好ましい。最上層の厚さが400Åより薄くなると、例えば7.0MHz程度の高域信号の記録が十分にできなくなり出力が低下する。一方1000Åより厚くなると雑音が増えて信号対雑音比が低下する。なお、磁性層全体の厚さは、2000Å以上であることが好ましい。これにより例えば0.75MHz程度の低域における出力を十分に大きくすることができる。また、低域および高域の双方で高出力を得るために、最上層から下層に向けて厚さが増加していることが好ましい。

【0045】本発明の磁気テープの磁性層上には、磁性層の保護および耐食性向上のために公知の種々のトップコート層が設けられることが好ましい。また、テープ化したときの走行性を確保するために、非磁性基体の磁性層と反対側には公知の種々のバックコート層が設けられることが好ましい。

【0046】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0047】【実施例1】下記表1に示される磁気テープサンプルを製作した。

【0048】非磁性基体としては、厚さ8μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた。

【0049】非磁性基体表面には、プラズマ重合法により下地膜を形成した。プラズマ重合に際しては、メタンガスをモノマーガスとして用い、反応圧力0.1 Torr、周波数13.56MHz、出力200Wとした。各サンプルの下地膜の厚さを表1に示す。

【0050】また、下地膜形成後の非磁性基体の水分透過量を表1に示す。なお、水分透過量は下記のようにして測定した。まず、A1透過カップに乾燥剤として塩化カルシウムを充填し、下地膜を形成した非磁性基体をカップ上に置いて封かん板でカップを被覆し、金具で固定した。次いでカップを、60℃、90%RHの恒温恒湿庫に24時間放置し、非磁性基体および下地膜を透過した水蒸気をカップ内の乾燥剤に吸収させ、カップの重量変化を測定した。

【0051】各サンプルの磁性層は2層の強磁性金属薄膜から構成し、上層および下層は、下記のようにして形成した。

【0052】真空槽中で供給ロールからPETフィルムを繰り出して、回転する円筒状冷却ドラムの周面に添わせ移動させ、強磁性金属を斜め蒸着して下層を形成し、巻き取りロールに巻き取った。次いで、この巻き取りロールを供給ロールとし、非磁性基体の法線方向を挟んで上記斜め蒸着時の入射方向と交差する入射方向にて強磁性金属を斜め蒸着して上層とした。なお、各サンプルの下層および上層の厚さはそれぞれ900Å、下層および上層の組成はそれぞれ80原子%Co-20原子%Niとした。また、蒸着時の θ_{max} は上層および下層ともに90度とし、 θ_{min} は上層および下層ともに30度とした。

【0053】なお、下層の強磁性金属薄膜形成の際にはArガスとO₂ガスとの混合ガスを真空槽内に流し、真空槽内の圧力を10⁻⁴Torrに保った。また、混合ガスは、最小入射角付近で蒸着される部分の基体に吹き付けるように流した。

【0054】強磁性金属薄膜を蒸着後、非磁性基体をスリットにて6mm幅に裁断してテープ化し、サンプルとした。

【0055】各サンプルについて下記の検査および測定を行なった。結果を表1に示す。

【0056】(1) クラック検査

各サンプルを25℃、50%RHで2カ月間保存した後、各サンプルの長さ方向に幅1mmあたり40gの張力を印加した。張力印加後の磁性層表面を光学顕微鏡により観察し、磁性層のクラックを検査した。

【0057】評価基準は下記のとおりとした。

○：磁性層幅方向の長さが0.5mm以下のクラックしか存在しない

×：磁性層幅方向両端を結ぶクラックが存在する

【0058】(2) ΔB_m 測定

各サンプルを60℃、90%RHの環境で1週間保存後、最大磁化 B_m を測定し、初期の B_m に対する変化率 ΔB_m [%] を、 $\Delta B_m = (\text{初期} B_m - \text{保存後} B_m)$

$\times 100 / \text{初期} B_m$) により求めた。

【0059】

【表1】

表 1

サンプル No.	下地膜厚さ (A)	水分透過量 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	クラック	ΔB_m (%)
1	500	50	○	7
2	1000	30	○	5
3 (比較)	50	100	×	25
4 (比較)	なし	200	×	28

【0060】表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

【0061】

【発明の効果】本発明の磁気テープは、幅が7mm以下

であるため極めて小型のカセットテープとすることができる。そして、幅の狭いテープとしたときに問題となる磁性層幅方向の両端を結ぶ大きなクラックの発生が防止される。

フロントページの続き

(72)発明者 比護 政志

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内